



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 45 603 A 1**

② Aktenzeichen: 196 45 603.7
② Anmeldetag: 6. 11. 96
④ Offenlegungstag: 7. 5. 98

⑤ Int. Cl.⁸
C 08 F 210/00
C 08 F 222/06
C 08 F 222/36
C 08 F 222/00
C 10 M 149/02
C 10 M 157/04
C 07 D 307/56
C 10 L 1/22
// (C10M 157/04,
149:02,145:08)C10L
1/08

DE 196 45 603 A 1

⑦ Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦ Erfinder:
Krull, Matthias, Dr., 46147 Oberhausen, DE; Nagel,
Waltraud, 46147 Oberhausen, DE; Wildfang,
Raimund, 46147 Oberhausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Co- und Terpolymere auf Basis von α , β -ungesättigten Verbindungen und α , β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden

⑤ Es werden neue statistische Co- und Terpolymere auf Basis von α , β -ungesättigten Verbindungen und α , β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden zur Verfügung gestellt, die sich als Fließverbesserer für Mineralöle und Mineralöldestillate, insbesondere für in Skandinavien gebräuchliche Dieselmotorkraftstoffe, eignen. Zur Herstellung dieser Co- und Terpolymere sind verschiedene Verfahren einsetzbar.

BEST AVAILABLE COPY

DE 196 45 603 A 1

Die Erfindung betrifft Co- und Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fließverbesserer in Mineralölen und Mineralöldestillaten.

Roböle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl, enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluß von Öl agglomerieren. Dadurch kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften dieser Öle bzw. Destillate, wodurch beispielsweise bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Bei Mineralölen kann dieses Kristallisationsphänomen beim Transport durch Rohrleitungen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z. B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann die Ausfällung von Paraffinen Schwierigkeiten verursachen. So kann es im Winter unter Umständen erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten können als Folge der Kristallisation Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen auftreten, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und gegebenenfalls eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannte Fließverbesserer oder Paraffin-Inhibitoren) entwickelt, die durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl von kleineren Paraffinkristallen mit veränderter Kristallform resultiert. Ein Teil der Wirkung der Additive wird auch durch eine Dispergierung der Paraffinkristalle erklärt. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so daß sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20° tiefer liegen als bei nichtadditvierten Ölen. Die paraffininhibierende Wirkung der Fließverbesserer ist oftmals jedoch nicht ausreichend, so daß es zur Sedimentation und somit zur Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern kommt. Um dies zu verhindern, werden den Ölen Paraffin-Dispergatoren zugesetzt.

Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols.

Es sind jedoch auch Copolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid für den Einsatz als Fließverbesserer bekannt.

In der EP-A-0 154 177 werden Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen beschrieben. Diese Copolymeren sind als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte, beispielsweise Roböle und Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung geeignet.

Aus der US-A-2,615,845 ist ebenfalls die Umsetzung von öllöslichen alternierenden Copolymeren aus α,β -ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, und Maleinsäure sowie ihren Derivaten mit Alkoholen oder Aminen bekannt. Die Umsetzungsprodukte werden als Schmierstoffadditive eingesetzt.

Die EP-A-0 320 766 beschreibt Mischungen aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren und Copolymeren mit 10-90 Gew.-% C_6 - C_{24} -Olefinen und 10-90 Gew.-% N- C_6 - C_{22} -Alkylmaleinsäureimid. Diese Polymermischungen werden als Fließverbesserer für Mineralöldestillate mit hohem Siedende eingesetzt.

Aus der US-A-3,506,625 sind öllösliche Metallsalze von teilweise imidierten, alternierenden Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und einer Monovinylverbindung für den Einsatz als Fließverbesserer bekannt.

Aus der DE-OS 20 24 131 ist die Umsetzung von statistischen Copolymeren aus Ethylen und Maleinsäureanhydrid mit primären oder sekundären Polyaminen bekannt. Die Umsetzung ermöglicht eine teilweise oder vollständige Vernetzung der Copolymere, wird bevorzugt zur Härtung von Formteilen oder mit den Copolymeren hergestellten Überzügen durchgeführt und liefert Produkte mit guten mechanischen Eigenschaften und hoher Wärmeformbeständigkeit, die z. B. als Isolierung für Kabel, als Verpackungsmaterial für heiße Produkte oder als hitzebeständige Rohre, nicht aber als Paraffininhibitoren eingesetzt werden.

Aus der DE-OS 22 14 331 ist ein Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen mit verbesserten Adhäsionseigenschaften bekannt, bei dem ein statistisches Copolymer aus Ethylen und Maleinsäureanhydrid mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen behandelt wird. Die Säuregruppen der im Copolymer einpolymerisierten Maleinsäureanhydrideinheiten werden unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu Amidgruppen und Ammoniumsalzen, nicht aber zu Imidgruppen umgesetzt.

Die Wirksamkeit der bekannten Zusatzstoffe zur Verbesserung der Eigenschaften von Mineralölfractionen ist u. a. abhängig von der Herkunft des Mineralöls, aus dem sie gewonnen wurden und damit insbesondere von dessen Zusammensetzung. Additive, die zur Einstellung bestimmter Eigenschaftswerte von Fraktionen eines Rohöls hervorragend geeignet sind, können daher bei Destillaten von Rohölen anderen Ursprungs zu völlig unbefriedigenden Ergebnissen führen.

Inzwischen stehen Additive zur Verfügung, die einen breiten Anwendungsbereich haben, d. h. die Fließeigenschaften von Mineralölen und Mineralölfractionen unterschiedlicher Herkunft bei tiefen Temperaturen deutlich verbessern. Dennoch gibt es Fälle, in denen sie sich als wenig oder gar nicht brauchbar erweisen. Die Ursachen hierfür sind vielfältig; die Erschließung bisher nicht genutzter Rohstoffe, die geänderte Verarbeitung der Primärprodukte und neue Anforderungen spezieller Märkte seien als Beispiele genannt.

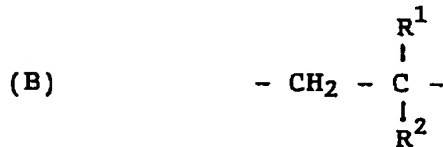
Insbesondere Dieseldieselkraftstoffe, die sich durch eine verminderte Umweltbelastung bei der Verbrennung auszeichnen und durch einen sehr geringen Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und insbesondere weniger als 100 ppm sowie einen niedrigen Aromatengehalt charakterisiert sind, lassen sich mit herkömmlichen Fließverbesserern nicht oder nur un-

genügend additivieren. Probleme bereiten dabei vor allem die für den Einsatz unter arktischen Bedingungen hergestellten Winterqualitäten von Dieselmotorkraftstoffen mit ihren extremen Kälteeigenschaften, wie z. B. einem Cloud Point kleiner -20°C und insbesondere kleiner -30°C , sehr engen Destillationsschnitten mit Siedebereichen von 20–90 Vol.-% kleiner 100°C , insbesondere kleiner 80°C und teilweise auch kleiner 60°C , und einem auf ca. 350°C und insbesondere auf ca. 320°C begrenzten Siedende. Die Kälteeigenschaften solcher Destillate können derzeit nur über die Zugabe von leichter siedenden, paraffinarmen Komponenten, wie z. B. Kerosin, zufriedenstellend verbessert werden.

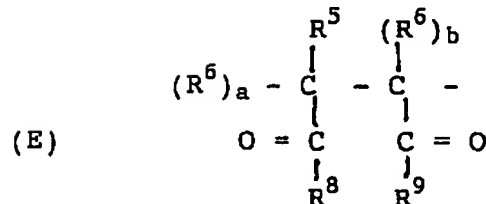
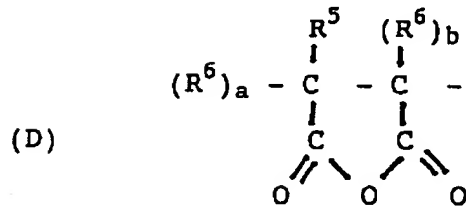
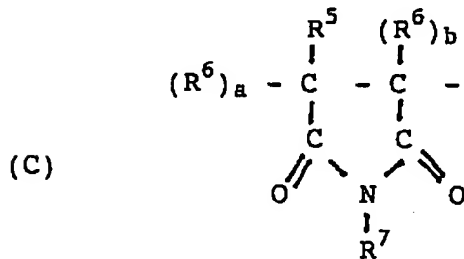
Es bestand daher die Aufgabe, neue Additive zur Verbesserung der Fließfähigkeit solcher Erdölarten oder Erdölfraktionen zu entwickeln, bei denen die Additive des Standes der Technik nur unbefriedigend wirken.

Gegenstand der Erfindung sind Co- und Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 60–99 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls B enthalten

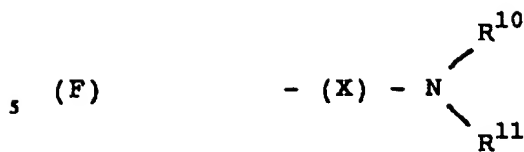
(A) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



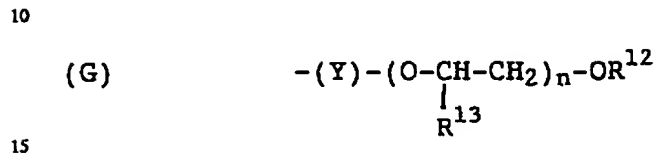
wobei der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B mindestens 70 mol-% beträgt, wobei R^1 und R^2 verschieden sind und R^1 Wasserstoff oder Methyl und R^2 Wasserstoff, eine Gruppe COOR^3 oder eine Gruppe $-\text{OOCR}^4$ bedeutet, worin R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte C_1-C_{12} -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, bedeuten 1–40 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E enthalten,



wobei der Anteil der bivalenten Struktureinheiten C größer als 80 mol-%, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E ist, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, a, b gleich 0 oder 1 und $a+b$ gleich 1 ist, R^7 gleich oder verschieden ist und eine C_6-C_{24} Alkylgruppe, eine Gruppe der allgemeinen Formel F



oder eine Gruppe der allgemeinen Formel G darstellt



worin X eine C₂-C₄-Alkylengruppe, R¹⁰ Methyl oder eine C₆-C₂₂-Alkylgruppe und R¹¹ eine C₆-C₂₄-Alkylgruppe bedeutet, Y eine C₂-C₄-Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100, R¹² C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₃₀-Aryl und R¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, darstellt und R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und einen Rest -NHR⁷ oder OR¹⁴ darstellen, wobei R¹⁴ Wasserstoff oder ein Ammoniumkation der Formel H₃N⁺R⁷ ist, wobei für den Fall, daß die Struktureinheiten C und E verschiedene Reste R⁷ enthalten, der Anteil der Reste R⁷ mit einer Bedeutung gemäß der Formel G max. 10 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste R⁷, beträgt und die Schmelzviskosität der Co- oder Terpolymere bei 140°C (V₁₄₀) 10-10.000 mPas beträgt.

Erfindungsgemäß sind unter Copolymeren auf Basis von α,β-ungesättigten Verbindungen und α,β-ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden solche Polymere zu verstehen, die aus Struktureinheiten A, welche sich vom Ethylen ableiten, sowie Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie B bestehen. Liegen dagegen im Polymer neben den Struktureinheiten A und den Struktureinheiten C sowie gegebenenfalls D und B auch noch Struktureinheiten B vor, so wird erfindungsgemäß von einem Terpolymer gesprochen, und zwar unabhängig davon, ob ein oder mehrere verschiedene Typen von Struktureinheiten B vorhanden sind.

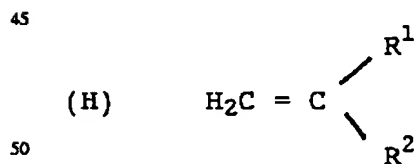
Die erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere enthalten 60-99 mol-%, bevorzugt 70-98 mol-%, insbesondere 80-97,5 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls Struktureinheiten B sowie 1-40 mol-%, bevorzugt 2-30 mol-%, insbesondere 2,5-20 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E.

Der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B beträgt mindestens 70 mol-%, bevorzugt mindestens 80 mol-% und insbesondere mindestens 90 mol-%. Der Anteil der Struktureinheiten C, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E, beträgt mindestens 80 mol-%, bevorzugt mindestens 85 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-% und insbesondere mindestens 93 mol-%.

Enthalten die Struktureinheiten C und E verschiedene Reste R⁷, so beträgt der Anteil der Reste R⁷ mit einer Bedeutung gemäß der Formel G maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und insbesondere maximal 3 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste R⁷.

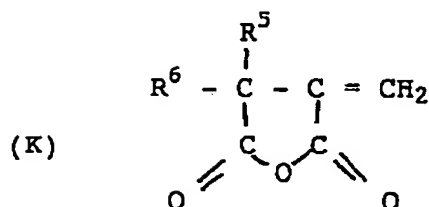
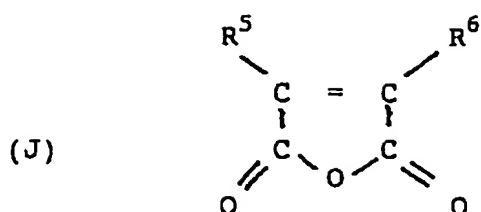
Neben den bivalenten Struktureinheiten A, B, C, D und E können die Co- und Terpolymere lediglich noch in an sich bekannter Weise die bei der Polymerisation durch Initiierung, Moderierung und Kettenabbruch entstandenen Endgruppen enthalten.

Im einzelnen leiten sich die bivalenten Struktureinheiten A und B von α,β-ungesättigten Verbindungen der Formel H



ab, wobei sich die Struktureinheiten A vom Ethylen ableiten (R = R² = Wasserstoff) und in den Struktureinheiten B R¹ und R² verschieden sind und R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² Wasserstoff, eine Gruppe -COOR³ oder eine Gruppe -OOCR⁴ bedeutet, worin R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt. Insbesondere leiten sich die Struktureinheiten B von den α,β-ungesättigten Verbindungen Vinylacetat (R¹ = H, R² = OCOCH₃), Acrylsäuremethylester (R¹ = H, R² = -COOCH₃), Methacrylsäuremethylester (R¹ = CH₃, R² = -COOCH₃), Acrylsäureethylester (R¹ = H, R² = -COOC₂H₅) und Methacrylsäureethylester (R¹ = CH₃, R² = -COOC₂H₅) ab.

Die Struktureinheiten C, D und E leiten sich von α,β-ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel J und/oder K

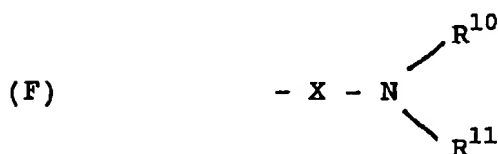


ab, wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten. Beispielsweise genannt seien Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid; bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

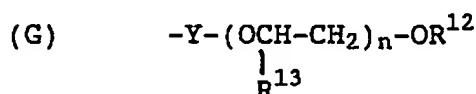
Die Struktureinheiten C enthalten die Irid-Gruppe $-\text{NR}^7$ und die Struktureinheiten B die Amidgruppe $-\text{NHR}^7$ sowie das Ammonium-Kation $\text{H}_3\text{N}^+\text{R}^7$. Diese Gruppen leiten sich alle von primären Aminen der Formel L ab,



wobei R^7 gleich oder verschieden ist und eine C_6 - C_{24} -Alkylgruppe, eine Gruppe der allgemeinen Formel P



oder eine Gruppe der allgemeinen Formel G darstellt



Als primäre Amine der Formel L seien beispielsweise die folgenden genannt: primäre Fettalkylamine mit C_6 - C_{24} Alkylresten wie Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin oder Mischungen primärer Fettalkylamine natürlichen Ursprungs wie Cocosfettaminen oder Talgfettaminen. Bevorzugt sind Cocosfettamin (Mischung aus hauptsächlich C_{12} - und C_{14} -Aminen) und Talgfettaminen (Mischung aus hauptsächlich C_{16} und C_{18} -Aminen).

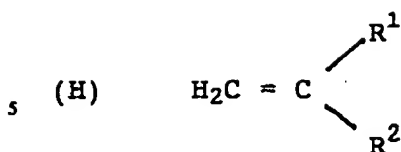
Als primäre Amine der Formel L, bei denen R^7 eine Gruppe der Formel F darstellt, sind ferner solche bevorzugt, bei denen X einen Propylenrest und R^{10} und/oder R^{11} einen Lauryl-, Cocosfett-, Talgfett-Rest darstellen.

Als primäre Amine der Formel L, bei denen R^7 eine Gruppe der Formel G darstellt, sind beispielsweise aminierte Oxethylate niederer Alkohole, wie Methanol oder Butanol, zu nennen mit einem Verhältnis Ethylenoxid : Propylenoxid von 1 : 10 bis 10 : 1 und einem Molekulargewicht von bis zu 2000 g/mol. Solche aminierten Oxethylate werden in der DE 44 22 154 zur Umsetzung mit Polymeren, die Dicarbonsäureanhydrideinheiten enthalten, beschrieben.

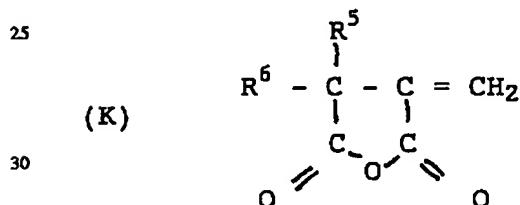
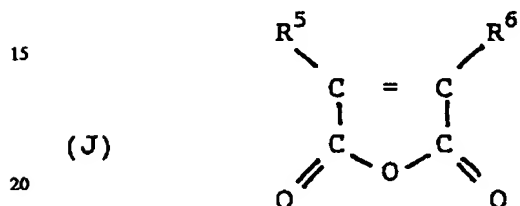
Die erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere besitzen Eigenviskositätswerte K (gemessen nach Ubbelohde in 5 Gew.-%iger Lösung in Toluol bei 25°C) von 10 bis 100, bevorzugt 10 bis 50.

Die Schmelzviskosität der Co- bzw. Terpolymere bei 140°C (V_{140}) liegt bei 10-10.000 mPas, bevorzugt bei 20-5.000 mPas.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst Ethylen und gegebenenfalls weitere Monomere der allgemeinen Formel H



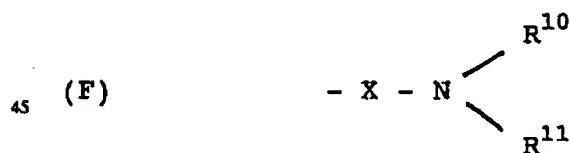
10 wobei R^1 und R^2 verschieden sind, R^1 Wasserstoff oder Methyl und R^2 Wasserstoff, eine Gruppe $-\text{COOR}^3$ oder eine Gruppe $-\text{OOCR}^4$ bedeutet, worin R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellen und Monomere der allgemeinen Formel J und/oder K,



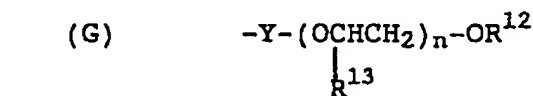
30 wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, miteinander polymerisiert und das erhaltene Co- oder Terpolymerisat anschließend mit einem oder mehreren Aminen der Formel L umgesetzt,



40 wobei R^7 eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ Alkylgruppe darstellt, einen Rest der Formel F



50 oder einen Rest der Formel G



wobei X eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe und R^{10} Methyl oder eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe bedeutet, R^{11} eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe darstellt, Y eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100, R^{12} $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und R^{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet.

60 Werden Mischungen von Aminen der Formel L mit unterschiedlichen Bedeutungen für den Rest R^7 eingesetzt, so ist es bevorzugt, die Amine mit Resten R^7 gemäß der Formel G mit maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und insbesondere mit maximal 3 mol-%, einzusetzen, bezogen auf die umzusetzenden Säureanhydridgruppen der einpolymerisierten α , β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride.

65 Die Polymerisation erfolgt in einer kontinuierlich oder diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich durchgeführten Hochdruckpolymerisation. Die Polymerisationsbedingungen für die Herstellung statistischer Copolymere aus Ethylen und gegebenenfalls weiteren α , β -ungesättigten Monomeren sowie Maleinsäureanhydrid ist von Terteryan und Khrapov (Polymer Science U.S.S.R. 1983, Vol. 25, 2151-2160) ausführlich untersucht worden und auch aus FR 2 569 412, FR 2 569 411 und DD 108 757 bekannt.

Das Polymerisationsverfahren wird bei Temperaturen zwischen 100 und 350, bevorzugt 140–300°C und unter einem Druck von 50 und 400 MPa, bevorzugt 100 und 300 MPa, durchgeführt. Zur Polymerisation setzt man als Initiatoren geeignete Radikalkettenstarter wie z. B. Hydroperoxide, Peroxide oder Azoverbindungen ein. Verwendet werden z. B. Di-laurylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylamylperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) oder Mischungen davon. Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1–20 Gew.-%, bevorzugt 0,2–10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.

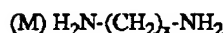
Maleinsäureanhydrid kann dabei dem Polymerisationsreaktor in geschmolzenem Zustand oder als Lösung in einem organischen inerten Lösungsmittel wie Ketonen, bevorzugt Methylethylketon, oder Estern, bevorzugt Essigsäuremethylester oder -ethylester, zugeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, Maleinsäureanhydrid in einer α,β -ungesättigten Verbindung wie z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester oder Vinylacetat gelöst zuzudosieren. In diesem Fall werden die als Lösungsmittel eingesetzten α,β -ungesättigten Verbindungen bei der Polymerisation als Monomere mit einpolymerisiert und führen zu Struktureinheiten der Formel B. Wird Maleinsäureanhydrid als Lösung eingesetzt, so ist darauf zu achten, daß die Sättigungsgrenze des Maleinsäureanhydrids in dem jeweiligen Lösungsmittel nicht überschritten wird.

Zur Co- bzw. Terpolymerisation werden 0,2–15 mol.-%, bevorzugt 0,5–10 mol.-% der α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride sowie 85–99,2 mol.-%, bevorzugt 90–99,5 mol.-%, der α,β -ungesättigten Verbindungen eingesetzt.

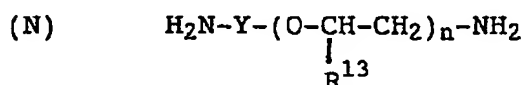
Die gewünschte Schmelzviskosität der Co- und Terpolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Monomerenmischs in einer dem Fachmann geläufigen Weise durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Molekulargewichtsreglern eingestellt.

Zur Herstellung niedermolekularer Co- oder Terpolymere ist es oftmals zweckmäßig, in Gegenwart von an sich bekannten Molekulargewichtsreglern zu arbeiten. Geeignete Regler sind beispielsweise Wasserstoff, Alkane, bevorzugt Propan, Aldenylde, bevorzugt Propionaldehyd, Ketone, bevorzugt Aceton oder Methylethylketon, sowie organische Mercaptoverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Diese Regler werden in Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Ist das Molekulargewicht der Polymere für die Verwendung zu niedrig, so können dem Reaktionsgemisch bei der polymeranalogen Umsetzung zur nachträglichen Erhöhung des Molekulargewichts auch gewisse Mengen, d. h. bis zu 20 mol.-%, bezogen auf die Säureanhydridgruppen der Struktureinheiten, die sich von dem α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid ableiten, an Verbindungen mit 2 Aminogruppen, die jeweils mindestens ein acides Proton besitzen, zugesetzt werden. Geeignet sind z. B. Diamine der Formel M



wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist, bevorzugt sind Ethylendiamin, Propylendiamin und Hexamethyldiamin. Geeignet sind ferner Poly(ether)diamine der Formel N

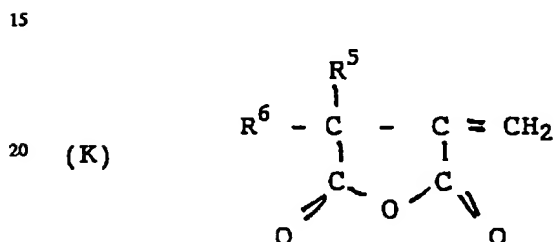
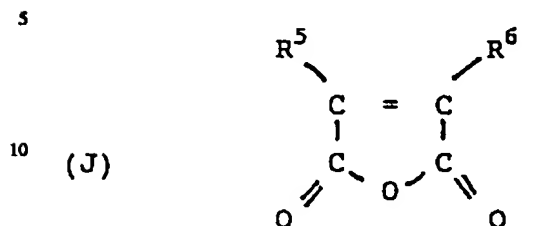


wobei Y eine C_2 - C_4 -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100 und R^{13} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, ist. Die zugesetzte Menge der genannten Diamine muß so gering sein, daß das Produkt öllöslich bleibt und nicht vernetzt.

Die Hochdruckpolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z. B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, bevorzugt kontinuierlich durchgeführt. Besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie gegebenenfalls über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Monomerenströme, wie in der EP 0 271 738 B1 beschrieben, unterschiedlich zusammengesetzt sein.

Nach der Co- bzw. Terpolymerisation erfolgt die polymeranaloge Umsetzung des Co- bzw. Terpolymers mit einem oder mehreren Aminen der allgemeinen Formel L. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß eine möglichst weitgehende Umsetzung der einpolymerisierten Säureanhydridgruppen zu Imidgruppen stattfindet, was zur Bildung von Struktureinheiten C führt. Der Anteil der Amidgruppen, der freien Säuregruppen sowie der Ammonium-Kationen, die zu Struktureinheiten E führen, sowie insbesondere der Anteil nichtumgesetzter Säureanhydrideinheiten, die in Form der Struktureinheiten D vorliegen, soll nur gering sein. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, die einpolymerisierten Anhydridgruppen der α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride zu mindestens 80 mol.-%, bevorzugt zu mindestens 85 mol.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90% und insbesondere zu mindestens 93 mol.-% in Imidgruppen zu überführen. Die Umsetzung der Co- oder Terpolymeren erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 30 und 250°C im Verlauf von 0,5–20 Stunden. Das Reaktionswasser wird bevorzugt mit Wasserschlupfmitteln wie Toluol, Xylol oder höhersiedenden Kohlenwasserstoffen oder einem Inertgasstrom, wie z. B. Stickstoff, entfernt. Es können bekannte Veresterungskatalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Hypophosphorige Säure zugesetzt werden. Das Amin wird in Mengen von 0,8–1,2 mol, bevorzugt 0,9–1,1 mol und besonders bevorzugt 1 mol/mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid eingesetzt. Die Säurezahl des lösungsmittelfreien Produkts ist kleiner als 20 mg KOH/g, bevorzugt kleiner als 10 mg KOH/g.

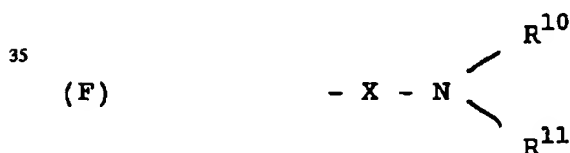
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst Monomere der allgemeinen Formeln J und/oder K



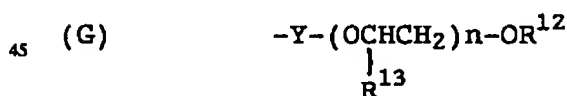
25 wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, mit einem oder mehreren Aminen der Formel L

30 (L) NH_2R^7

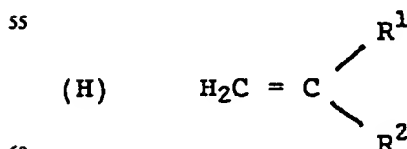
wobei R^7 eine $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Alkylgruppe, einen Rest der Formel F



40 oder einen Rest der Formel G darstellt



50 wobei X eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe, R^{10} Methyl oder eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe und R^{11} eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe bedeutet, Y eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100, R^{12} $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und R^{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet, umsetzt und das Umsetzungsprodukt anschließend mit Ethylen und gegebenenfalls weiteren Monomeren der allgemeinen Formel H



60 wobei R^1 und R^2 verschieden sind, R^1 Wasserstoff oder Methyl und R^2 Wasserstoff, eine Gruppe $-\text{COOR}^3$ oder eine Gruppe $-\text{OOCR}^4$ bedeutet, worin R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl darstellen, polymerisiert.

65 Die Umsetzung der α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride mit einem oder mehreren Aminen der Formel L erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Weise, z. B. wie in der EP-A-0 320 766 beschrieben.

Werden Mischungen von Aminen der Formel L mit unterschiedlichen Bedeutungen für den Rest R^7 eingesetzt, so ist es bevorzugt, die Amine mit Resten R^7 gemäß der Formel G mit maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und

insbesondere mit maximal 3 mol-%, einzusetzen, bezogen auf die Säureanhydridgruppen der umzusetzenden α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride.

Das Reaktionsprodukt aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und einem oder mehreren Aminen der Formel I, welches zu mindestens 80 mol-%, bevorzugt zu mindestens 85 mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 mol-% und insbesondere zu mindestens 93 mol-% aus den entsprechenden α,β -ungesättigten Dicarbonsäureimiden besteht, wird insbesondere bei Imiden mit höherem Erweichungspunkt in geschmolzener Form oder als Lösung in einem Lösungsmittel in den Polymerisationsreaktor zudosiert. Hierbei können zum einen organische Lösungsmittel, wie Ester, bevorzugt Essigsäuremethylester oder -ethylester oder Ketone, bevorzugt Methylethylketon, verwendet werden, die sich bei der Polymerisation inert verhalten. Es können jedoch auch α,β -ungesättigte Verbindungen wie Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester oder Methacrylsäureethylester als Lösungsmittel eingesetzt werden, die an der nachfolgenden Polymerisation beteiligt sind und entsprechend der bereits gegebenen erfindungsgemäßen Definition der Begriffe Co- und Terpolymere zu Terpolymeren führen.

Die Polymerisation des Umsetzungsprodukts aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und einem oder mehreren Aminen mit den α,β -ungesättigten Verbindungen erfolgt über ein bevorzugt kontinuierlich durchgeführtes Hochdruckverfahren. Die Reaktionsbedingungen dieser Hochdruckpolymerisation bezüglich Temperatur, Druck, Initiator, Monomerverhältnissen, Molekulargewichtsreglern, molekulargewichtserhöhenden Substanzen sowie Hochdruckreaktortypen, entsprechen den Reaktionsbedingungen, die zuvor bereits im Rahmen des polymeranalogen Herstellungsverfahrens genannt wurden.

Bei den erfindungsgemäßen Co- und Terpolymeren handelt es sich um statistische Co- und Terpolymere, die als Fließverbesserer für paraffinhaltige Rohöle und insbesondere für Erdölprodukte, die paraffine Wachse, Asphaltene, Harze usw. enthalten, geeignet sind. Sie bewirken eine Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften, insbesondere der Filtrierbarkeit, der mit ihnen additierten Öle unterhalb des Cloud Points. Weiterhin bewirken sie eine Paraffindispersion, d. h. es wird eine Anreicherung von ausgefallenen Paraffinen, z. B. auf dem Tankboden verhindert.

Paraffinhaltige Erdölprodukte im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Rohöle, Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung oder andere paraffinhaltige Öle, bevorzugt Mitteldestillate (vergleichlich z. B. compositions and properties of petroleum, F. Ence Publishers, Stuttgart 1981, Seiten 1-37). Paraffine können hierbei geradkettige oder verzweigte Alkane mit etwa 10-50 Kohlenstoffatomen sein.

Bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere als Fließverbesserer für die vor allem in Skandinavien gebräuchlichen Dieselmotortreibstoffe, die sich durch eine verminderte Umweltbelastung bei der Verbrennung auszeichnen und durch einen sehr geringen Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und insbesondere weniger als 50 ppm sowie einen niedrigen Aromatengehalt charakterisiert sind. Besonders vorteilhaft lassen sich die Co- und Terpolymere zur Additivierung der für den Einsatz unter arktischen Bedingungen vorgesehenen Winterqualitäten von Dieselmotortreibstoffen einsetzen. Diese weisen extreme Kälteeigenschaften auf, wie z. B. einen Cloud Point von kleiner -20°C , insbesondere kleiner -30°C , sehr enge Destillationsschnitte mit Siedebereichen von 20-90 Vol.-% kleiner 100°C , insbesondere kleiner 80°C und teilweise sogar kleiner 60°C , sowie ein auf ca. 350°C , insbesondere 320°C begrenztes Siedende.

Die erfindungsgemäßen Fließverbesserer werden dem paraffinhaltigen Rohöl oder Erdölprodukt im allgemeinen mit 10-10.000 ppm, bevorzugt 20-5.000 ppm, besonders bevorzugt 50-2.000 ppm zugesetzt. Die für ein bestimmtes paraffinhaltiges Öl optimale Anwendungskonzentration kann jeweils ermittelt werden, z. B. durch Bestimmung des Cold Filter Plugging Points (CFPP) gemäß EN 116.

Die erfindungsgemäßen Terpolymerisate werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Benzinfractionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, Shellol AB, Solvesso 150, Solvesso 200, Solvesso 250, Exxsol, ISOPAR- und Shellol D-Typen. Durch die neuen polymeren Verbindungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Terpolymerisat, bezogen auf das Destillat.

Die erfindungsgemäßen Terpolymerisate können in den paraffinhaltigen Rohölen und Erdölprodukten als Fließverbesserer auch in Form von Mischungen eingesetzt werden, die aus Polymeren der beanspruchten Art, jedoch unterschiedlicher qualitativer und/oder quantitativer Zusammensetzung und/oder unterschiedlicher (bei 140°C gemessener) Viskosität bestehen. Auf diesem Wege lassen sich gezielt Fließverbesserer individuellen Anforderungen anpassen.

Mit dem gleichen Ergebnis, die Wirksamkeit als Fließverbesserer für bestimmte Substrate zu optimieren, können die erfindungsgemäßen Polymerisate auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließ Eigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, polare Verbindungen, die eine Paraffindispersion bewirken (Paraffindispersionsmittel), sowie Kamppolymere.

So haben sich Mischungen aus mindestens einem der erfindungsgemäßen Co- oder Terpolymere mit mindestens einem Ethylen-Vinylester Copolymer bewährt. Besonders geeignet sind Mischungen aus mindestens einem der erfindungsgemäßen Co- oder Terpolymere mit mindestens einem Ethylen-Vinylacetat Copolymer, insbesondere mit einem Ethylen-Vinylacetat Copolymer, welches 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthält. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymeren oder Ethylen-Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymeren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymere der Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung. Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Co- oder Terpolymere mit den vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylester, insbesondere -acetat-Copolymeren bzw. den Terpolymeren aus Ethylen, Vinylacetat und den Vinylestern der Neononan- bzw. der Neodecansäure beträgt (in Gewichtsteilen) 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10.

Zur Verwendung als Fließverbesserer können die neuen Co- und Terpolymere ferner in Mischung mit weiteren be-

kannten Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Diese Additive reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, daß die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z. B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US-A-4,211,534). Andere Paraffindispersatoren sind die in der EP-A-0 154 177 beschriebenen alternierenden Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können, ferner die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP-B-0 413 279) und nach EP-A-0 606 055 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

Schließlich werden in einer weiteren bewährten Variante der Erfindung die neuen Co- und Terpolymere zusammen mit Kammpolymeren als Fließverbesserer verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20%, bevorzugt mindestens 30% der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers – Structure and Properties; N.A. Plate and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z. B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C_6 - bis C_{24} - α -Olefin und einem N- C_6 - bis C_{22} -Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Terpolymerisate mit Paraffindispersatoren bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1 : 10 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1.

Die neuen Co- und Terpolymere und ihre Mischungen untereinander sowie mit Co-Additiven können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven oder Schlamminhibitoren.

Beispiele

30 A Allgemeine Herstellvorschrift für Copolymere aus Ethylen und Maleinsäureanhydrid (MSA) bzw. Terpolymere aus Ethylen, Maleinsäureanhydrid (MSA) und Vinylacetat

Die Herstellung der Copolymere aus Ethylen und MSA bzw. der Terpolymere aus Ethylen, MSA und Vinylacetat erfolgt in einem kontinuierlich betriebenen Hochdruckautoklaven. Die Monomeren werden unter einem Reaktionsdruck von 150 MPa in den auf 180°C vorgeheizten Reaktor eingespeist, worauf sich eine Reaktionstemperatur von 200°C einstellt. Im Fall der Copolymerherstellung wird MSA als 33 Gew.-%ige Lösung in Methyläthylketon zudosiert, für die Terpolymerherstellung werden 330 g MSA in 1 l Vinylacetat gelöst. Als Initiator wird tert.-Butyl-peroxy-pivalat eingesetzt.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgt gemäß ISO 3219(B) mit einem Rotationsviskosimeter (Haake RV 20) mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140°C.

40 B Umsetzung von Copolymeren aus Ethylen und MSA bzw. Terpolymeren aus Ethylen, MSA und Vinylacetat mit primären Aminen (polymeranaloge Umsetzung)

Die Umsetzungen werden in 4-Hals-Rundkolben durchgeführt, die mit Rührer, Wasserabscheider, Innenthermometer, elektrischem Heizbad und Gaseinleitungsrohr ausgestattet sind. Das umzusetzende Co- oder Terpolymer wird in Form einer Lösung in Solvent Naphtha verwendet. Solvent Naphtha ist ein kommerziell erhältliches, oberhalb 180°C siedendes aromatisches Lösungsmittelgemisch der Firma Veba Oel.

Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgt durch Trocknung der bei den Umsetzungen erhaltenen Lösungen bei 100°C unter reduziertem Druck (10 mbar) über 12 Stunden. Die Eigenviskositätswerte K werden nach Ubbelohde an einer 5 Gew.-%igen Lösung in Toluol bei 25°C gemessen. Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt potentiometrisch mit ethanolischer KOH in einem Gemisch aus Toluol und Propanol. Die eingesetzten Amine stellen handelsübliche Verbindungen dar.

Beispiel 1

55 Umsetzung eines Copolymers aus 89,1 mol-% Ethylen und 10,9 mol-% MSA mit Cocosfettamin

Eine Lösung von 50 g eines Copolymers aus 89,1 mol-% (70 Gew.-%) Ethylen und 10,9 mol-% (30 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ($V_{140} = 140$ mPas) in 80 g Solvent Naphtha wird mit 30,6 g (0,15 mol) Cocosfettamin versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird auf 210°C erhitzt und im Laufe von 8 Stunden unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,8 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine braune, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 51,6% an. Die Säurezahl beträgt 2,9 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 16,7.

65

Beispiel 2

Umsetzung eines Copolymers aus 91,7 mol-% Ethylen und 8,3 mol-% MSA mit Cocosfettamin

Die Lösung von 62,5 g eines Copolymers aus 91,7 mol-% (76 Gew.-%) Ethylen und 8,3 mol-% (24 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ($V_{140} = 107$ mPas) in 93 g Solvent Naphtha wird mit 30,6 g (0,15 mol) Cocosfettamin versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird auf 200°C erhitzt und im Laufe von 8 Stunden unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,6 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine braune, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 55,2% an. Die Säurezahl beträgt 3,1 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 19,2.

Beispiel 3

Umsetzung eines Copolymers aus 94,7 mol-% Ethylen und 5,3 mol-% MSA mit Cocosfettamin

Die Lösung von 86 g eines Copolymers aus 94,7 mol-% (82 Gew.-%) Ethylen und 5,3 mol-% (18 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ($V_{140} = 81$ mPas) in 117 g Solvent Naphtha wird mit 30,6 g (0,15 mol) Cocosfettamin versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird auf 205°C erhitzt und im Laufe von 8 Stunden unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,6 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine braune, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 54,8% an. Die Säurezahl beträgt 3,5 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 18,5.

Beispiel 4

Umsetzung eines Terpolymers aus Ethylen, Vinylacetat und MSA mit Talgfettamin

Die Lösung von 80 g eines Terpolymers aus 90,5 mol-% (74 Gew.-%) Ethylen, 3,2 mol-% (8 Gew.-%) Vinylacetat und 6,3 mol-% (18 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ($V_{140} = 1350$ mPas) in 120 g Solvent Naphtha wird mit 41,3 g (0,15 mol) Talgfettamin versetzt. Nach Zugabe von p-Toluolsulfonsäure wird auf 250°C erhitzt und im Laufe von 10 Stunden unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,6 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine gelbliche, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 50,7% an. Die Säurezahl beträgt 2,1 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 32.

C Polymerisation von Ethylen mit einem N-substituierten Maleinimid (inverses Herstellungsverfahren)

Beispiel 5

Herstellung eines Copolymers aus Ethylen und Stearylmalainimid

In einem kontinuierlich betriebenen Hochdruckautoklaven werden 1050 g/h Cocosfettalkylmaleinimid (hergestellt durch Imidierung äquimolarer Mengen MSA mit Cocosfettamin unter Wasserauskreisen bei 160°C, Überleiten von N_2) als 30 Gew.-%ige Lösung in Methylethylketon zusammen mit 8,7 kg/h Ethylen bei 150 MPa und 220°C unter Zusatz von tert-Butyl-peroxypivalat als Initiator copolymerisiert. Die Verweilzeit im Autoklaven beträgt ca. 120 Sekunden.

Nach Abtrennung von nichtumgesetzten Monomeren durch Entspannen auf Normaldruck entstehen 2,7 kg/h eines gelbbraunen Wachses mit einem Cocosfettalkylmaleinimidanteil von 4,1 mol-% (39 Gew.-%) und einer Schmelzviskosität V_{140} von 55 mPas. Die Säurezahl beträgt 2,3 mg KOH/g.

D Wirksamkeit der Copolymerisate bzw. Terpolymerisate

Das anwendungstechnische Verhalten der nach den Beispielen 1–5 erhaltenen Co- bzw. Terpolymere als Fließverbesserer für Mineralöldestillate wird an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) in den Testölen 1–3, bei denen es sich um verschiedene Destillate skandinavischer Raffinerien handelt, geprüft (Tabelle 2). Die Charakterisierung der Testöle ist nachstehend in Tabelle 1 aufgeführt. Die Co- bzw. Terpolymere werden als 50%ige Lösungen in Solvent Naphtha eingesetzt. Als Vergleich ist in Tabelle 2 die Wirksamkeit eines handelsüblichen Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (EVA-Copolymer) mit 13,3 mol-% (32 Gew.-%) Vinylacetat und einer Schmelzviskosität V_{140} von 125 mPas aufgeführt.

Tabelle 1

| | Testöl 1 | Testöl 2 | Testöl 3 | Testöl 4 |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| Siedebeginn | 195°C | 200°C | 127°C | 175°C |
| 20 % | 226°C | 236°C | 193°C | 223°C |
| 90 % | 280°C | 284°C | 318°C | 326°C |
| Siedeende | 311°C | 299°C | 334°C | 354°C |
| Cloud Point | -30°C | -28°C | -23°C | -9°C |
| CFPP | -31°C | -32°C | -23°C | -12°C |

Tabelle 2: CFPP-Wirksamkeit

| | Testöl 1 | | | | Testöl 2 | | | | Testöl 3 | |
|-------------------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| Bei- spiel | 100 ppm | 200 ppm | 400 ppm | 1000 ppm | 200 ppm | 400 ppm | 600 ppm | 1000 ppm | 100 ppm | 400 ppm |
| 1 | -33 | -35 | -39 | <-40 | -34 | -34 | -34 | -34 | -24 | <-40 |
| 2 | -36 | -40 | <-40 | <-40 | -33 | -33 | -33 | -32 | -28 | <-40 |
| 3 | -38 | -40 | <-40 | <-40 | -33 | -32 | -32 | -31 | -27 | <-40 |
| 5 | -37 | -39 | <-40 | <-40 | -33 | -33 | -34 | -34 | -27 | -27 |
| E-VA- Copo- lymer | -37 | -35 | -35 | -34 | -27 | -29 | -31 | -29 | -26 | -35 |

Paraffindispersgierung in Mitteldestillaten

Für die folgenden Versuche wird ein repräsentativer Winterdieselmotortreibstoff einer deutschen Raffinerie verwendet (Testöl 4). Das Mitteldestillat wird bei 40°C unter Schütteln mit den angegebenen Mengen der erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere und zusätzlich 400 ppm eines handelsüblichen Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (EVA) mit 32 Gew.-% Vinylacetat und einer Schmelzviskosität (bei 140°C) von 200 mPas versetzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem so additvierten Mitteldestillat wird gemäß EN 116 der CFPP-Wert bestimmt.

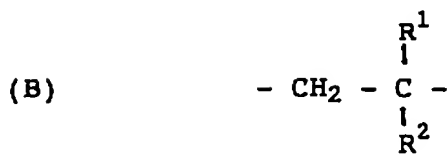
Das additvierte Mitteldestillat wird in 200 ml-Meßzylindern in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13°C abgekühlt und 13 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend werden visuell Volumen und Aussehen sowohl der sedimentierten Paraffinphase wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Zusätzlich werden die unteren 20 Vol-% isoliert und der Cloud Point bestimmt. Eine geringe Abweichung (ΔCP) des Cloud Points der unteren Phase (CP_{KS}) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersgierung.

Tabelle 3: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 4

| Beispiel | EVA ppm | CFPP | Paraffin-Phase | | Ölphase | | CP_{KS} °C | ΔCP °C |
|-----------|------------|------|----------------|-------------|---------|----------|-----------------|-------------------|
| | | | Vol-% | Aussehen | Vol-% | Aussehen | | |
| 4 | - | -16 | 100 | dispergiert | 0 | - | 8,1 | 0,5 |
| 5 | 400 | -24 | 90 | dispergiert | 10 | trüb | -8,3 | 0,3 |
| Vergleich | 400 | -25 | 30 | dispergiert | 70 | klar | -1,5 | 7,1 |

Patentansprüche

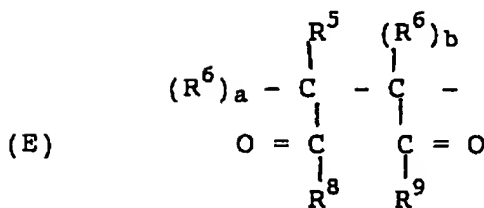
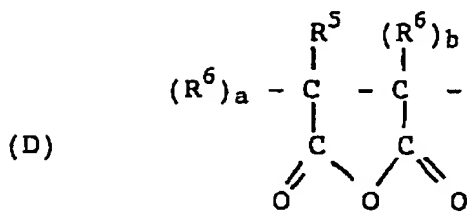
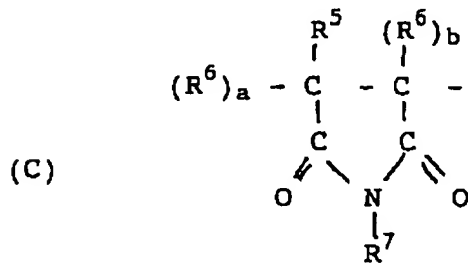
- Co- und Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, dadurch gekennzeichnet, daß sie 60-99 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls B enthalten



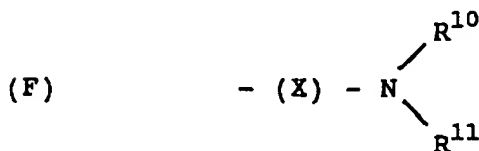
wobei der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B mindestens 70 mol-% beträgt,

wobei R^1 und R^2 verschieden sind und R^1 Wasserstoff oder Methyl und R^2 Wasserstoff, eine Gruppe COOR^3 oder eine Gruppe $-\text{OOCR}^4$ bedeutet, worin R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, bedeuten,

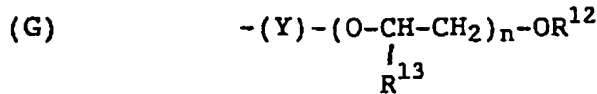
1-40 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E enthalten,



wobei der Anteil der bivalenten Struktureinheiten C größer als 80 mol-%, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E ist, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, a, b gleich 0 oder 1 und $a + b$ gleich 1 ist, R^7 gleich oder verschieden ist und eine C_6 - C_{24} Alkylgruppe, eine Gruppe der allgemeinen Formel F



oder eine Gruppe der allgemeinen Formel G darstellt



worin X eine C₂-C₄-Alkylengruppe, R Methyl oder eine C₆-C₂₂-Alkylgruppe und R¹¹ eine C₆-C₂₄-Alkylgruppe bedeutet, Y eine C₂-C₄-Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100, R¹² C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₇-Cycloalkyl oder C₆-C₃₀-Aryl und R¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, darstellt und R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und einen Rest -NHR⁷ oder OR¹³ darstellen, wobei R¹³ Wasserstoff oder ein Ammoniumkation der Formel H₃N⁺R⁷ ist, wobei für den Fall, daß die Struktureinheiten C und gegebenenfalls E verschiedene Reste R⁷ enthalten, der Anteil der Reste R⁷ mit einer Bedeutung gemäß der Formel G max. 10 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste R⁷, beträgt und die Schmelzviskosität der Co- oder Terpolymere bei 140°C (V₁₄₀) 10-10.000 mPas beträgt.

2. Co- und Terpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 70-98 mol-%, insbesondere 80-97,5 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls Struktureinheiten B sowie 2-30 mol-%, insbesondere 2,5-20 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E enthalten.

3. Co- und Terpolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B mindestens 80 mol-% und insbesondere mindestens 90 mol-% beträgt.

4. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Struktureinheiten C, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E, mindestens 85 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-% und insbesondere mindestens 93 mol-% beträgt.

5. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Reste R⁷ mit einer Bedeutung gemäß der Formel G maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und insbesondere maximal 3 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste R⁷, beträgt.

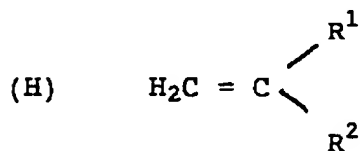
6. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Struktureinheiten B enthalten, die sich vom Vinylacetat, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester oder Methacrylsäureethylester ableiten, und Struktureinheiten C enthalten, die sich von Maleinsäureanhydrid ableiten.

7. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Imid-Gruppe -NR⁷ in den Struktureinheiten C und die Amdigruppe -NR⁷ sowie das Ammonium-Kation H₃N⁺R⁷ in den Struktureinheiten E von primären Aminen der Formel L ableiten,

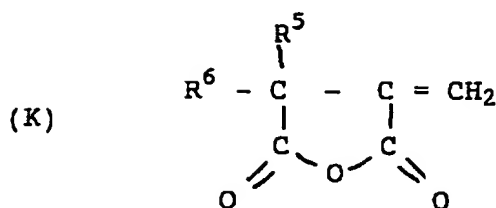
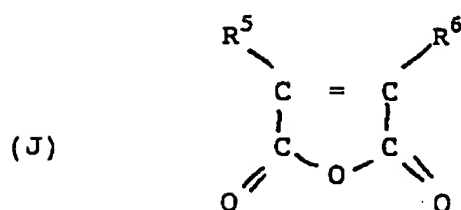
(L) NH₂R⁷

bevorzugt von Cocosfettaminen oder Talgfettaminen.

8. Verfahren zur Herstellung der Co- und Terpolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst Ethylen und gegebenenfalls weitere Monomere der allgemeinen Formel H



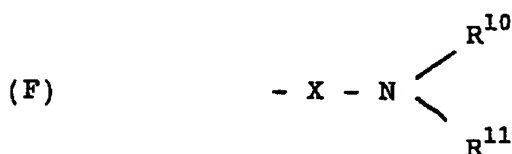
wobei R¹ und R² verschieden sind, R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² Wasserstoff, eine Gruppe -COOR³ oder eine Gruppe -OOCR⁴ bedeutet, worin R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellen und Monomere der allgemeinen Formel J und/oder K,



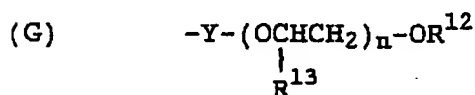
wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, miteinander polymerisiert und das erhaltene Co- oder Terpolymerisat anschließend mit einem oder mehreren Aminen der Formel L umsetzt,



wobei R^7 eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ Alkylgruppe darstellt, einen Rest der Formel F

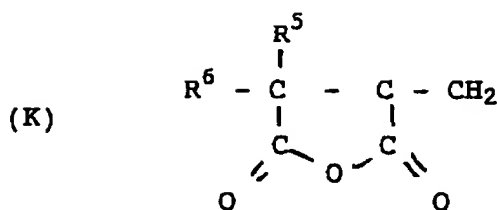
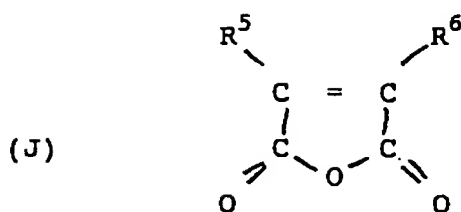


oder einen Rest der Formel G



wobei X eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe und R^{10} Methyl oder eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe, R^{11} eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe darstellt, Y eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100, R^{12} $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und R^{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet.

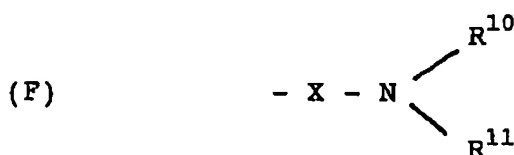
9. Verfahren zur Herstellung der Co- und Terpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst Monomere der allgemeinen Formeln J und/oder K



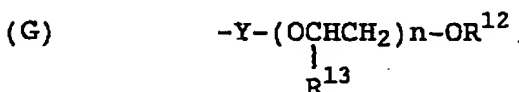
wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, mit einem oder mehreren Aminen der Formel L



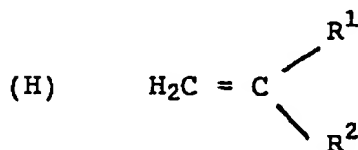
wobei R^7 eine $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Alkylgruppe, einen Rest der Formel F



oder einen Rest der Formel G darstellt



wobei X eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe, R^{10} Methyl oder eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe und R^{11} eine $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkylgruppe bedeutet, Y eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100, R^{12} $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und R^{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet, umgesetzt und das Umsetzungsprodukt anschließend mit Ethylen und gegebenenfalls weiteren Monomeren der allgemeinen Formel H polymerisiert,



wobei R^1 und R^2 verschieden sind, R^1 Wasserstoff oder Methyl und R^2 Wasserstoff, eine Gruppe $-\text{COOR}^3$ oder eine Gruppe $-\text{OOCR}^4$ bedeutet, worin R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl darstellen.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation als Hochdruckpolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich, bei einer Temperatur von 100 bis 350°C , bevorzugt $140\text{--}300^\circ\text{C}$, und unter einem Druck von 50–400 MPa, bevorzugt 100–300 MPa durchführt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8–10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Polymerisation 0,1–20 Gew.-%, bevorzugt 0,2–10 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eines Radikalkettenstarters einsetzt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8–11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Polymerisation 0,2–15 mol.-%, bevorzugt 0,5–10 mol.-% der α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride sowie 85–99,2 mol.-%, bevorzugt 90–99,5 mol.-% der α,β -ungesättigten Verbindungen einsetzt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8–12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von 0,1–20 Gew.-%, bezogen auf den Monomergehalt, eines Molekulargewichtsreglers erfolgt.
14. Verwendung der Co- und Terpolymere nach Anspruch 1 als Fließverbesserer für paraffinhaltige Rohöle und insbesondere für Erdölprodukte.
15. Verwendung der Co- und Terpolymere nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man dem paraffinhaltigen Rohöl oder Erdölprodukt 10–10.000 ppm, bevorzugt 20–5.000 ppm und besonders bevorzugt 50–2.000 ppm des Co- oder Terpolymeren zusetzt. 5
16. Paraffinhaltige Rohöle und Erdölprodukte enthaltend mindestens ein Co- oder Terpolymer nach Anspruch 1.
17. Mischung enthaltend mindestens ein Co- oder Terpolymer nach Anspruch 1 und mindestens ein Ethylen-Vinylester-Copolymer, bevorzugt ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und insbesondere ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, welches 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60–90 Gew.-% Ethylen enthält. 10
18. Mischungen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Co- oder Terpolymere und die Ethylen-Vinylester-Copolymeren im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10 enthalten.
19. Mischungen enthaltend Co- oder Terpolymere nach Anspruch 1 und Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymere oder Ethylen/Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymere im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10. 15
20. Mischungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymere bzw. die Ethylen/Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymere außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester enthalten.
21. Mischungen enthaltend Co- oder Terpolymere nach Anspruch 1 und Paraffindispersatoren im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 1 : 10 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1. 20
22. Mischungen enthaltend Co- oder Terpolymere nach Anspruch 1 und Kammpolymere im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 1 : 10 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1.
23. Paraffinhaltige Rohöle und Erdölprodukte, enthaltend Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 22. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

No English titl availabl .

Patent Number: DE19645603
Publication date: 1998-05-07
Inventor(s): KRULL MATTHIAS DR (DE); NAGEL WALTRAUD (DE); WILDFANG RAIMUND (DE)
Applicant(s): CLARIANT GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ DE19645603
Application Number: DE19961045603 19961106
Priority Number (s): DE19961045603 19961106
IPC Classification: C08F210/00; C08F222/06; C08F222/36; C08F222/00; C10M149/02; C10M157/04; C07D307/56; C10L1/22; C10L1/08
EC Classification: C10M149/06, C08F210/02, C08F222/06, C10L1/14B, C10L1/22P1D, C10L1/22P1F, C10M157/04
Equivalents: ☐ EP0937108 (WO9820056), B1, ☐ WO9820056, ZA9709935

Abstract

Co- and terpolymers based on alpha , beta -unsaturated compounds and alpha , beta -unsaturated dicarboxylic acid anhydrides are disclosed, as well as several processes for preparing the same and their use to improve the fluidity of mineral oils and mineral oil distillates. The disclosed co- and terpolymers contain: (A): -CH₂-CH₂- and (B), in which R<1> and R<2> are different and R<1> stands for hydrogen or methyl and R<2> for hydrogen, a COOR₃ or -OOCR₄ group; and 1-40 % by moles bivalent structural units (C) and optionally (D) and (E). The fusion viscosity of the co- and terpolymers at 140 DEG C (V140) equals 10 to 10,000 mPas.

Data supplied from the esp@cenet database - I2